STUDIEN

über

die aromatischen Bestandtheile und Bitterstoffe des Ivakrautes (Achillea moschata).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer hohen philosophischen Facultät

der Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Bruns

aus Celle.

MÜNCHEN

Jos. Ant. Finsterlin

1890.

STUDIEN

über

die aromatischen Bestandtheile und Bitterstoffe des Ivakrautes (Achillea moschata).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer hohen philosophischen Facultät

der Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Bruns

aus Celle.

MÜNCHEN

Jos. Ant. Finsterlin

1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0124

Unter dem Namen Bitterstoffe und aromatische Bestandtheile werden in der chemischen Literatur die verschiedenartigsten Körper zusammengestellt, welche theils als selbständige, chemische Verbindungen zu existiren berechtigt sind, theils und zwar in grosser Mehrheit als amorphe, vielfach nicht lösliche Verbindungen von wenig charakterischen Eigenschaften, kaum als reine Körper angesehen werden können. Gerade die Letzteren bedürfen einer eingehenden Prüfung, wenn auch von vornherein anzunehmen ist, dass nicht geringe Schwierigkeiten einer scharfen, chemischen Charakteristik dieser Stoffe entgegenstehen, da die Reaktionsfähigkeit derselben nach dem vorliegenden Erfahrungen eine geringe ist.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Hilger wandte ich mich dem Ivakraute zu, welches bekanntlich durch seinen aromatisch bitteren Geschmack ausgezeichnet ist. Die Iva, Achillea moschata, ist ein alpines Kraut und gehört zur Familie der Compositen. In den Annalen der Chemie und Pharmacie[1]) veröffentlichte Herr Planta-Reichenau die Resultate einer Arbeit über die chemischen Bestandtheile dieser Pflanze, worin er drei neue Körper auffand. Ausser dem ätherischen Oel fand er in der alkoholischen Lösung einen aromatischen Körper, Ivain genannt, in dem wässerigen Auszuge zwei amorphe Bitterstoffe, Achillein und Moschatin, von welchen das eine durch das andere in Lösung gehalten wird.

Es sei mir zunächst gestattet, kurz das Verfahren wiederzugeben, welches Planta bei seiner Bearbeitung einschlug.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 155. S. 145.

Das vor der Blüte gesammelte Kraut wurde getrocknet, gepulvert und durch Destillation mit Wasserdampf vom ätherischen Oele befreit. Das dabei in der Destillirblase gebildete wässerige Decoct wurde vom Rückstand getrennt und zur Extractdicke verdampft. Der Rückstand wurde wieder getrocknet und mit Alkohol ausgezogen.

I. Das ätherische Oel, von bläulich grüner Farbe und pfeffermünzartigem Geschmack, wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium analysirt und von der Zusammensetzung $C_{26}H_{40}O$ gefunden, entsprechend einem Procentgehalt von 84,78 C 10,87 H und 4,34 O.

Dann wurde das Oel rectificirt und die verschiedenen Fractionen für sich analysirt. Die ersten, kaum grünlich gefärbten Theile gingen bei 170° über, die letzten bei 230—260° mit dunklerer Farbe. Den Kohlenstoffgehalt der niedrig siedenden Antheile fand Planta zu 80 Proc., den der höchsten zu 78,5 Proc. Als reines Ivaöl betrachtet er die zwischen 170 bis 210° siedenden Theile von schwach gelber Farbe, für welche er die Formel $C_{24}H_{40}O_2$ berechnet.

II. Der alkoholische Auszug wurde mit Bleiacetat gefällt, mit H_2S entbleit, filtrirt und vollkommen eingedampft. Der Rückstand wurde mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, um die Bitterstoffe, Achillein und Moschatin, zu entfernen, und schliesslich mit Wasser gewaschen. Die zurückbleibende öligschmierige Masse, durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Abdampfen und Behandeln mit Thierkohle gereinigt, hinterliess einen gelben, terpentinartigen Rückstand von bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

C 75,7 Proc. H 11,2 Proc. O 13,05 Proc.

Planta berechnet daraus die Formel: $C_8H_{14}O$.

Indem er diesen Werth verdreifacht, betrachtet er das Ivain als Hydrat des Ivaöls

$$C_{24}H_{40}O_2 + H_2O = C_{24}H_{42}O_3.$$

III. Das aus der wässerigen Lösung erhaltene Extract wurde mit Alkohol ausgezogen und die Lösung mit Wasser versetzt, wodurch ein rothbrauner Körper, der Bitterstoff Moschatin, gefällt wird. Das Filtrat wurde mit frischgefälltem Bleioxyd behandelt, mit H_2S entbleit, eingedampft und durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol und in Wasser ge-

reinigt. Die so erhaltene braunrothe, sehr hygroskopische Masse von bitterem Geschwack nennt Planta Achillein.

Mit Natronkalk entwickelt sie Ammoniak. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

C 43,72 Proc. H 6,8 Proc. N 5,35 Proc. O 44,11 Proc.

Planta berechnet daraus die Formel: $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$.

Das oben erwähnte Moschatin reinigt er durch Lösen in Alkohol, Verdunsten und Kneten mit Wasser, bis die Masse sich unter Wasser leicht pulvern lässt. Das Moschatin ist ebenfalls amorph, von bitterem Geschmack, kaum löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Es erhält ebenfalls Stickstoff. Die Analyse ergab:

C 61,6 Proc. H 6,65 Proc. N 3,38 Proc. und O 28,45 Proc.

entsprechend: $C_{21}H_{27}NO_7$.

Ueber das Achillein schreibt Planta noch Folgendes:

«Wird Achillein mehrere Tage hindurch am Rückflusskühler mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so bildet sich Zucker, ein flüchtiges aromatisches Product und, wie es scheint, Ammoniak.» Er betrachtet also Achillein als Glykosid.

Es wurde in vorliegender Arbeit das Hauptaugenmerk darauf gerichtet, das aromatische Princip der Pflanze und den oder die Bitterstoffe zu gewinnen.

Bei einer Reihe von Vorversuchen über die Beschaffenheit des Bitterstoffs im Wermuth war die interessannte Thatsache festgestellt worden, dass derselbe durch die Einwirkung hoher Temperaturen beim Eindampfen andere Eigenschaften annimmt, so zwar, dass er seine Löslichkeit in Wasser um so mehr einbüsst, je höher die Temperatur stieg, schliesslich harzartig wurde, unlöslich in Wasser und nur noch theilweise in Alkohol.

Es musste daher auch hier darauf ankommen, hohe Temperaturen beim Eindampfen zu vermeiden.

Ferner war gefunden worden, dass der Bitterstoff mit den Oxyden der Alkalien und der alkalischen Erden eine nicht bitter schmeckende Verbindung eingeht, von welchen die Barytverbindung am leichtesten isolirt werden konnte. Auch dieses konnte eventuell von Bedeutung sein. Endlich wurde beim Extrahiren vor der Anwendung verschiedener Lösungsmittel Gebrauch gemacht, um so eine Trennung der Pflanzenstoffe

stoffe nach Möglichkeit herbeizuführen, deren Reinigung dann auf geeignete Weise versucht werden musste.

Zur Verfügung stand ein aus 23 Kilo Ivakraut bereiteter Auszug und das aus der Pflanze durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene ätherische Oel. Das Einsammeln des Krautes war durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Mutschler in Sammaden-Schweiz besorgt worden, während die Arbeiten des Extrahirens und der Destillation des ätherischen Oels von der Firma Theodor Schuchardt in Görlitz ausgeführt wurden. Es sei indessen gleich hier bemerkt, dass das Einsammeln des Krautes zu verschiedenen Zeiten erfolgt war. So erklärt es sich, dass bei der Bearbeitung der ersten Portion, 5 Kilo umfassend, beträchtlich verschiedene Resultate erzielt wurden als bei der zweiten, zumal die nasse Witterung des Jahres 1888 der Entwicklung der Pflanze sehr ungünstig gewesen war. Die erste Sendung enthielt nur 0,2 g eines festen, grünen ätherischen Oels, während die zweite 38 g eines flüssigen enthielt. Ferner wurde in der ersten Portion ein bei 80° flüchtiger, wasserlöslicher bei gewönlicher Temperatur fester Körper von sauren Eigenschaften aufgefunden, der in der zweiten nicht enthalten war. Man kann daher auch annehmen, dass bei der ersten Sendung ein Abdestilliren des Oels nicht oder nur unvollkommen ausgeführt wurde.

I. Untersuchung des im Juni gesammelten Krautes.

Es kamen 5 Kilogramm alkoholischen Auszuges zur Untersuchung.

Der alkoholische Auszug wurde zunächst durch Destillation aus dem Wasserbade möglichst weit vom Alkohol befreit, der Rückstand dann in offener Schale bei einer Temperatur, die 60° nicht überstieg, weiter eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich dabei eine wachsartige, starre Decke über einer öligschmierigen Masse ab, welch letztere sich bald in einem festen grünen Antheil und in ein flüssiges, gelbes Oel schied. Die Masse wurde nun, um die Behandlung zu erleichtern, mit reinem Sand zu einem zähen Brei vermischt, dieser in einen Kolben mit Rückflusskühler gebracht und mit Aether wiederholt ausgezogen. Nachdem der Aether keine löslichen Bestandtheile mehr aufnahm, wurde die Masse mit salzsäurehaltigem Wasser in der Wärme ausgezogen, bis auch dieses farblos blieb. Der Rückstand wurde schliesslich wieder in Alkohol gelöst. Es

wurden so erhalten: ein ätherischer Auszug, ein saurer wässeriger und ein alkoholischer Auszug.

1. Die ätherische Lösung.

Der intensiv grün gefärbte Aetherauszug wurde zunächst auf ein kleineres Volumen gebracht und mit Thierkohle in der Wärme entfärbt. Der Aether nahm nach und nach hellere Farbe an, bis er zuletzt rein gelb erschien. Nun wurde abgegossen and die bei der Entfärbung gebrauchte Kohle wiederholt mit Aether ausgewaschen. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb ein klares, gelbes, sich fettig anfühlendes Oel, welches in der Kälte erstarrte. Dasselbe besitzt einen äusserst angenehmen, balsamischen Geruch, welcher lange anhaftet, aber ganz verschieden ist von dem des ätherischen Oels. Hierin war also das aromatische Princip der Pflanze zu suchen. Ein Versuch, den Körper zu fractioniren, ergab ein bei 80—90° flüchtiges, farbloses Oel, welches allmählich auf dem Uhrglase zu einer weisslichen Masse erstarrte. Dasselbe besitzt sauere Eigenschaften, ist löslich in Wasser und in Aether, nicht in Petroläther.

2. Die wässerige Lösung.

Der wässerige Auszug des Ivaextractes wurde mit überschüssigem basisch essigsaurem Blei versetzt, wodurch eine voluminöse, braungelbe Fällung eintrat. Das Filtrat wurde mit H_2S entbleit und verdunstet. Dieser Verdunstungsrückstand wurde wieder unter Zusatz von Sand bei 60° getrocknet und dann in absolutem Alkohol aufgenommen. Der Alkohol wurde wieder abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst.

Dies wurde so oft wiederholt, bis die Substanz in Alkohol vollkommen und in Wasser klar löslich war. Es wurde so eine braunrothe, sehr hygroskopische Masse von bitterem Geschmack erhalten, welche sich beim Trocknen bei 100° stark aufbläst und dann leicht gepulvert werden kann. Mit Jodlösung gab dieselbe zwar eine Fällung, aber nicht mit irgend einem anderen Alkaloidreagenz. Die Substanz war vollkommen stickstofffrei, was durch Erhitzen mittelst Natronkalk, sowie mittelst metallischem Kalium und sich anreihende Ferrocyanbildung, welche resultatlos waren, bewiesen wurde.

Auch die Fällung, mittelst basischem Bleiacetat erhalten, enthielt keinen Bestandtheil, der Alkaloidreactionen gab. Ebenso

wenig enthielt die durch Bleiacetat bewirkte Fällung stickstoffhaltige Bestandtheile.

Da Planta bei der Darstellung des wasserlöslichen Bitterstoffes, welchen er Achillein nennt, von einem wässerigen Auszuge des Krautes ausgegangen war, so ist anzunehmen, dass der von ihm gefundene Stickstoff eben dieser Extraction entstammt. Im Uebrigen zeigte das Product genau die von ihm erwähnten Eigenschaften.

Die oben erwähnte Bleifällung wurde mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und durch Einleiten von H_2S zersetzt. Im Filtrate konnten nachgewiesen werden: Aepfelsäure, Weinsäure in geringer Menge und reichlich Gerbsäure.

3. Der alkoholische Auszug.

Nachdem, wie oben erwähnt, Aether und salzsäurehaltiges Wasser das Ivaextract erschöpft hatten, wurde der Rückstand wieder in Alkohol gelöst. Vorversuche hatten nun ergeben, dass frisch gefälltes Bleioxyd sich bei alkoholischen Lösungen als Fällungsmittel besser eignet als Bleiacetat. Es wurde daher der Auszug mit Bleioxyd geschüttelt, mit H_2S entbleit und dann bei gelinder Temperatur zur Trockne gebracht. Der Rückstand, welcher an Wasser nichts Lösliches mehr abgiebt, wurde mit Aether gewaschen, bis auch dieser farblos blieb, und stellt nun eine braune, zähe Masse vor von sehr bitterem Geschmack. Nach dem völligen Austrocknen bei 100° färbt sie sich dunkler, wird glasartig spröde, ist aber in Alkohol noch völlig klar mit braunrother Farbe löslich, welch letztere Eigenschaft sie bei längerer Aufbewahrung verliert und dann eine beträchtliche Löslichkeit in Aether zeigt. Da dieser Körper Stickstoff ebenfalls nicht enthält und sich von dem aus der wässerigen Lösung erhaltenen nur durch seine Unlöslichkeit in Wasser sowie durch intensivere Bitterkeit unterscheidet, so haben wir es hier, wie später nachgewiesen werden wird, mit reinen Bitterstoffen zu thun.

II. Untersuchung des im Juli und August gesammelten Krautes.

Von diesem Antheile wurde das ätherische Oel abdestillirt, circa 38 g, sowie ein alkoholisches Extract hergestellt.

Durch die im Vorhergehenden geschilderten Resultate aus der Untersuchung der ersten Portion war das Verfahren an-

gedeutet, welches auch bei der Bearbeitung der zweiten, grösseren Menge beobachtet werden musste. Es kam hauptsächlich darauf an, die flüchtigen Antheile zu isoliren, indem ein Abdampfen in offenen Schalen vermieden wurde. Ferner musste noch auf vorhandene, flüchtige Alkaloide besonders geprüft werden. Es wurde daher das Verfahren insofern abgeändert, als das vom Alkohol möglichst befreite Ivaextract, mit Sand zu einem dicken Brei vermischt, im Vacuum weiter eingedampft wurde. Die Destillation wurde ausgeführt in einer starkwandigen, tubulirten und mit Thermometer versehenen Retorte, welche sich in einem Wasserbade befand.

Anfangs gingen alkoholische und wässerige Antheile über, dann folgten bei ca. 50° schwere, gelbe Oeltropfen und schliesslich eine braune Masse, welche im Kühlrohr erstarrte.

Das Destillat wurde nun zunächst mit Petroläther ausgeschüttelt, worin der flüchtige farblose Oelkörper unlöslich ist, die Lösungen im Scheidetrichter getrennt und, nachdem Petroläther nichts mehr aufnahm, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Es zeigte sich nun bald, dass die ätherische Lösung nur so geringe Mengen des gesuchten Oelkörpers enthielt, dass eine weitere Behandlung leider als nutzlos aufgegeben werden musste. Bemerkt sei nur noch, dass sich ein Uebergehen desselben bei der Destillation vermeiden lässt, wenn man ihn an eine Base bindet.

Der Petroläther-Auszug enthält das aromatische Princip der Pflanze und wurde mit dem, aus der ätherischen Lösung des Ivaextractes erhaltenen Antheil wieder vereinigt.

Im Weiteren wurde nun das in der Retorte befindliche Ivaextract zunächst mit salzsäurehaltigem Wasser in der Wärme ausgezogen, um gleich die organischen Säuren zu entfernen, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und nun mit Aether wiederholt extrahirt. Der Rückstand wurde schliesslich wieder in Alkohol gelöst. Zur näheren Untersuchung gelangten so ausser dem ätherischen Oel die wässerige Lösung aus dem Ivaextracte, die ätherische und die alkoholische.

Es sei hier noch erwähnt, dass ein Versuch, aus dem sauren wässerigen Auszuge ein flüchtiges Alkaloid zu erhalten, resultatlos blieb.

Das ätherische Oel des Ivakrautes.

Das ätherische Oel der Iva wurde erhalten durch Destillation des Krautes mit Wasserdampf. Es stellt im gereinigten Zustand eine grünlich gefärbte Flüssigkeit vor von nicht unangenehmen, etwas strengen, terpentinartigen Geruch und brennendem, an Pfeffermünz erinnernden Geschmack.

Nachdem es zuvor über Chlorcalcium getrocknet war, wurde es fractionirt. Die ersten Theile gingen bei 145° farblos über, die Hauptmenge zwischen 190—210° ebenfalls farblos, während die letzten bei 250° siedenden Antheile schwach grün gefärbt waren.

Bei noch stärkerem Erhitzen entwickelten sich dunkel gefärbte, scharf und brenzlich riechende Dämpfe, sodass die Fraction abgebrochen werden musste. Als Rückstand hinterblieb eine braun gefärbte, zähflüssige Harzmasse von unangenehmem Geruch. Von den Fractionen, welche von 10 zu 10° gesondert aufgefangen waren, wurden die zwischen 180—210° siedenden Antheile, welche wohl als die reinsten zu betrachten sind, vereinigt und zu folgenden Versuchen benutzt.

Jod wird vom ätherischen Oel gelöst, ohne dass eine Reaction eintritt.

Beim Einleiten von trockener Salzsäure färbt sich das Oel dunkel braun und wird sehr dickflüssig, ohne dass eine Abscheidung fester Theile erfolgt, doch riecht es nach Entfernung der Salzsäure stark nach Campher.

Mit Jodwasserstoff längere Zeit im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt und, nach Bindung des Jods an Kali, mit Wasserdampf abdestillirt, scheidet es keine festen Kohlenwasserstoffe ab. Doch tritt wieder ein deutlicher Geruch nach Campher hervor.

Es wurden nun zunächst die über 210° siedenden Antheile vereinigt und der Elementaranalyse unterworfen, wobei folgende Resultate erzielt wurden:

I. 0,1684 Substanz gaben { 0,4485 CO_2 / 0,161 H_2O

entsprechend: 72,8 Proc. C 10,6 Proc. H 16,6 Proc. O.

II. 0,1503 Substanz { 0,3992 CO_2 / 0,1478 H_2O

in Procenten: 72,5 C
10,8 H
16,7 O
100.

III. 0,1595 Substanz gaben { 0,4227 CO_2 / 0,1458 H_2O

in Procenten: 72,3 C
10,5 H
17,2 O
100.

Im Mittel gefunden:	berechnet:
72,55 C	73,4 C
10,5 H	10,2 H
16,95 O	16,4 O
100	100.

Danach berechnet sich das atomistische Verhältniss wie

$C_6H_{10}O$

als einfachster Ausdruck, während Planta nur die Hälfte des Sauerstoffes fand.

Nach Planta: $C_{12}H_{20}O$.

Die zwischen 180 — 210° siedenden vereinigten Antheile des Oels zeigten bei der Elementaranalyse grössere Kohlenstoffgehalt, was auch Planta angibt.

Elementaranalyse des ätherischen Oels. 180—210°.

I. 0,1618 Substanz gaben { 0,4435 CO_2 / 0,1485 H_2O

entsprechend: 74,7 Proc. C 10,2 Proc. H 15,1 Proc. O.

Wiederholte Versuche führten zu ganz ähnlichen Ergebnissen, woraus sich eine bestimmte Formel nicht mit Gewissheit ableiten lässt, um so weniger als die einzelnen Fractionen beträchtliche Unterschiede in dem Kohlenstoffgehalt aufweisen, wie denn auch die ganze Entwicklung der Pflanze einen bestimmenden Einfluss auf die Beschaffenheit des ätherischen Oeles haben dürfte.

Das Ivaharz.

Das Ivaharz oder der aromatische Körper der Pflanze (Ivain Planta's) ist enthalten in dem ätherischen Auszuge des Ivaextractes. Der zur Trocken gebrachte alkoholische Auszug der Pflanze wurde, wie oben mitgetheilt, nachdem er zuvor mit saurem Wasser ausgezogen war, mit Aether erschöpft. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden auf ein kleineres Volumen gebracht und mit Thierkohle entfärbt. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb dann ein klares, braungelbes Weichharz von salbenartiger Consistenz, von äusserst angenehmen balsamischen Geruch, welcher ganz verschieden ist von dem des ätherischen Oeles. Es schmilzt bei ganz gelinder Wärme zu einer klaren gelben Flüssigkeit, in der Kälte wieder zu einer homogenen Masse erstarrend. Von alkoholischem Kali wird es leicht gelöst und ist durch Säuren wieder abscheidbar. Glycerin konnte bei der Verseifung nicht nachgewiesen werden. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht eine geringe Menge eines gelben Oels in die Vorlage über, welches als der Träger des Aromas anzusehen ist. Seiner geringen Menge wegen konnte es nicht weiter untersucht werden. Es hinterbleibt ein mit Wasserdampf nicht flüchtiger Rückstand, welcher nach dem völligen Trocknen bei 100° ein festes braunes, nahezu geruchloses Harz vorstellt. Dieses wurde der Elementaranalyse unterworfen.

0,2757 Substanz gaben $\begin{cases} 0{,}5816\ CO_2 \\ 0{,}2358\ H_2O \end{cases}$

in Procenten: 57,5 C 9,5 H 33,0 O.

Erhitzt man das Ivaharz im Verbrennungsrohr mit Zinkstaub, so wird gebildet: Methan und ein in Alkohol schwer löslicher, stark fluorescirender Körper. Von Oxydationsmitteln wird es nur schwer angegriffen. Mit Salpetersäure abgedampft bildet es nicht Pikrinsäure. Mit Aetzkali im Silbertiegel geschmolzen, liefert es keine Phenolreaction, wenn es vollkommen frei war von dem gelben, aromatischen Oel. Die Lösung des Ivaharzes in Alkohol ist fällbar durch Barium-, Kupfer- und Bleisalze. Um diese Niederschläge, die eventuell zur Bestimmung der Moleculargrösse des Harzes von Interesse sein konnten, näher zu untersuchen, wurde folgendermassen verfahren.

Die völlig klare Lösung des Harzes in Alkohol wurde mit frisch bereiteten Lösungen von Bariumacetat, Kupferacetat und

Bleiacetat in Alkohol versetzt, und die Niederschläge nach dem Absitzen auf zuvor getrocknete und gewogene Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und das Gewicht der einzelnen Niederschläge bestimmt. Dann wurden die Filter nebst Inhalt eingeäschert, die Aschen in verdünnter Salpetersäure gelöst und in diesen Lösungen die Mengen von Barium, Kupfer und Blei bestimmt.

Barytbestimmung:

I. 0,074 Substanz gab 0,0268 $BaSO_4$ = 21,30 Proc. Ba.
II. 0,105 » » 0,0382 » = 21,37 » »
Im Mittel 21,33 Proc. Ba.

Daraus berechnet sich das Moleculargewicht der gefällten Säure zu **507**.

Bleibestimmung:

0,0476 Substanz gab 0,0204 $PbSO_4$ = 29,4 Proc. Pb.
Moleculargewicht: **496**.

Kupferbestimmung:

0,064 Substanz gab 0,009 Cu_2S = 11,3 Proc. Cu.
Moleculargewicht: **497**.

Es ist bei den Berechnungen des Moleculargewichts der Säure vorausgesetzt, dass dieselbe zweibasisch ist.

Da die Fällung durch die Metallsalze keine vollständige ist, so wurde der nicht gefällte Theil des Harzes vom überschüssig zugesetzten Metall befreit, wieder bei 100° getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen.

Elementaranalyse:

0,353 Substanz { 0,7428 CO_2 / 0,3052 H_2O } in Procenten: 57,4 C, 9,6 H, 33,0 O.

Die Elementaranalyse aus dem ursprünglich erhaltenen Harz hatte ergeben:

57,5 Proc. C 9,5 Proc. H 33,0 Proc. O,

also ein ganz gleiches Resultat. Das atomistische Verhältniss der Elemente berechnet sich danach zu

C 4,8 — H 9,55 — O 2,01

oder mit 5 multiplicirt $C_{24}H_{48}O_{10}$, was einem Moleculargewicht von **496** entspricht.

Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid lösen das Ivaharz leicht in der Wärme unter Bildung von Acetyldevicaten. Eine Quantität des Harzes wurde daher acetylirt und in Wasser gegossen. Das hierbei ausgeschiedene Product wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen, dann in Alkohol gelöst und mit Normalkali verseift.

2,132 Substanz gebrauchten 0,4164 Normalkali zur Verseifung = 0,3198 C_2H_3O = 15 Proc. Acetyl.

Da das Moleculargewicht des Harzes bei circa 500 liegt, so enthält die Acetylverbindung zwei Acetylgruppen, oder das Harz besitzt zwei durch Acetyl ersetzbare H-Atome.

Aus den Elementaranalysen ergibt sich mit Sicherheit, dass das Ivaharz in der That einen einheitlichen Körper vorstellt. Seinem Verhalten nach ist das Ivaharz als Harzsäure zu betrachten, dessen Moleculargewicht nach der Analyse der Metallverbindungen zwischen 507 und 496 liegt. Hiermit stimmt das Resultat der Elementaranalyse aufs Beste überein, welches ein Verhältniss von

C 2,4 H 4,8 O

ergab, multiplicirt mit 10 = $C_{24}H_{48}O_{10}$.

Moleculargewicht 496.

Das aromatische Princip der Pflanze ist demnach als ein Weichharz zu betrachten, welches obige Harzsäure, gelöst in geringen Mengen ätherischen Oeles, enthält.

Die Bitterstoffe.

Die Bitterstoffe sind enthalten in der wässerigen und in der alkoholischen Lösung des ursprünglich aus der Pflanze erhaltenen alkoholischen Auszuges. Die wässerige Lösung dieses alkoholischen Extractes wurde zunächst mit basischem Bleiacetat gefällt, mit H_2S entbleit und das Filtrat bei mässiger Wärme eingedampft. Der Rückstand wurde in absolutem Alkohol gelöst, wieder verdampft, dann mit Wasser aufgenommen und dies wiederholte Lösen, Filtriren und Verdampfen so lange fortgesetzt, bis der Rückstand in absolutem Alkohol und in Wasser klar löslich war.

Die so erhaltene rothbraune, hygroskopische Masse von bitterem Geschmack wurde bei 100° getrocknet und dann der Elementaranalyse unterworfen.

Der Bitterstoff der alkoholischen Lösung wurde in ähnlicher Weise gereinigt. Der Auszug wurde mit Bleioxyd geschüttelt, die Fällung abfiltrirt, das Filtrat mit H_2S entbleit und bei gelinder Temperatur eingedampft. Der Rückstand wurde mit kleinen Mengen Aether ausgewaschen, bis er eine klare braune, geruchlose Masse vorstellte von intensiv bitterem Geschmack und unlöslich in Wasser. Diese wurde bei 100° getrocknet und ebenfalls analysirt.

Elementaranalyse des wasserlöslichen Bitterstoffes:

I. 0,2959 Substanz gaben { 0,4815 CO_2 / 0,1683 H_2O

= 44,2 Proc. C
6,3 » H
49,5 » O.

II. 0,1118 Substanz gaben { 0,1858 CO_2 / 0,0654 H_2O

= 44,3 Proc. C
6,5 » H
49,2 » O
100.

Im Mittel:

44,25 Proc. C 6,4 Proc. H 49,35 Proc. O.

Daraus wurde das atomistische Verhältniss

gefunden:	berechnet:
C 3,6	C 3,3
H 6,4	H 6,6
O 3,1	O 3,3

also sehr nahe wie:

C H O
1 : 2 : 1.

Elementaranalyse des in Alkohol löslichen Bitterstoffes:

I. 0,131 Substanz gaben { 0,198 CO_2 / 0,072 H_2O

= 41,2 Proc. C
6,1 » H
52,7 » O
100.

II. 0,17 Substanz gaben { 0,2548 CO_2 / 0,0963 H_2O

= 40,9 Proc. C
6,3 » H
52,8 » O
100.

Mittel:

41,0 Proc. C 6,2 Proc. H 52,8 Proc. O.

Daraus wurde das atomische Verhältniss

gefunden:	berechnet:
C 3,4	C 3,3
H 6,2	H 6,6
O 3,3	O 3,3

oder sehr nahe wie:

C H O
1 : 2 : 1.

Aus der Elementaranalyse geht mit Sicherheit hervor, dass die beiden Bitterstoffe, wenn nicht identisch, so doch nicht wesentlich von einander verschieden sein können. Man kann annehmen, dass der eine vom anderen sich nur durch einen Mehrgehalt von Wasser unterscheidet resp. aus ihm durch Verlust von Wasser entstanden ist.

Da die Bitterstoffe, wie schon früher erwähnt, von Alkaloidreagentien nicht gefällt werden, mit Ausnahme der Jodlösung, da ferner bei wiederholt und sehr sorgfältig angestellten Versuchen, Stickstoff in ihnen nicht nachgewiesen werden konnte, so tritt die Frage auf, welcher Körperklasse dieselben angehören, wenn ihnen die Alkaloid- oder Glykosidnatur abgesprochen werden muss.

Um die chemische Natur dieser Körper näher zu studiren, wurden nun eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, zu welchen mit Ausnahme des ersten, nur der in Wasser lösliche Bitterstoff benutzt wurde. Bemerkt sei vor Allem, dass die Lösungen dieser beiden Bitterstoffe keine reducirenden Wirkungen auf Fehling'sche Lösung zeigen.

1) Schmilzt man den Bitterstoff mit überschüssigem Aetzkali im Silbertigel, bis die Masse fest wird und Blasen treibt, so sind in der wässerigen Lösung der Schmelze reichliche Mengen von Oxalsäure nachweisbar. Eine Phenolreaction trat in keinem Falle ein.

2) Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung und mit Natriumacetat versetzt erzeugt in der wässerigen Bitterstofflösung beim Erwärmen einen reichlichen, braunen Niederschlag. Filtrirt man diesen ab und wäscht mit Alkohol aus, so hinterbleibt ein schön gelb gefärbter Körper in glänzenden Krystallflittern. Derselbe schmilzt bei 195° (corrig. 199°) zu einer rothbraunen Flüssigkeit.

3) Zückersäure-Reaction. Erwärmt man 2 g Bitterstoff mit der fünffachen Menge roher Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz, so scheiden sich beim Erkalten Oxalsäurekrystalle in langen Nadeln aus. Setzt man nun 20 ccm Wasser hinzu, neutralisirt mit Kaliumcarbonat, säuert mit Essigsäure an und verdampft wieder zum Syrup, so scheiden sich beim Erkalten Krystallmassen ab, welche von der Mutterlauge auf einem porösen Thonteller leicht zu trennen sind. Die Salze werden umkrystallisirt und in Wasser gelöst. Diese Lösung reducirt beim Erwärmen nach einiger Zeit ammoniakalische Silberlösung, ein Beweis, dass bei der Oxydation des Bitterstoffes Zuckersäure gebildet wird, wenn auch nur in geringer Menge.

4) Laevulinsäure-Reaction. Erhitzt man den Bitterstoff mit überschüssiger 20procentiger Salzsäure im Kölbchen mit aufgesetztem Rückflusskühler auf dem Wasserbade mehrere Tage hindurch, so scheidet sich eine braune Masse ab. Zugleich macht sich ein Geruch nach Furfurol bemerkbar. Im Filtrat werden alkalische Kupfer- und Bismuth-Lösung reichlich reducirt. Laevulinsäure konnte durch Darstellung des Zinksalzes nachgewiesen werden.

Endlich sei hier noch aufgeführt, dass Kalilauge in Bitterstofflösungen schon in der Kälte eine Tiefbraunfärbung hervorruft.

Alle diese Thatsachen sprechen mit grosser Bestimmtheit dafür, dass die in der Iva enthaltenen Bitterstoffe zu der Klasse der Kohlenhydrate gehören, oder doch derselben sehr nahe stehen. Damit stimmt das Resultat der Elementaranalyse auf das Beste überein, welches ein Verhältniss von

$$C : H : O = 1 : 2 : 1$$ ergab.

Ueberblicken wir noch einmal kurz die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, so ist als Gesammtresultat festzustellen:

Das Ivakraut, Achillea moschata, enthält als wesentliche Bestandtheile, denen dasselbe seinen aromatischen und bitteren Geschmack verdankt,

1) Ein sauerstoffhaltiges ätherisches Oel, welches zu betrachten ist als ein Gemenge, dessen Antheile verschiedenen Siedepunkt besitzen. Dem in grösster Menge vorhandenen Theil dürfte die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ zukommen.

2) Der aromatische Antheil besteht aus einem Weichharze, das noch geringe Mengen eines ätherischen Oels einschliesst, vorwiegend aus einer Harzsäure von der Zusammensetzung: $C_{24}H_{48}O_{10}$.

3) Es liegt keine Berechtigung vor, in dem Ivakraute zwei Bitterstoffe anzunehmen. Es ist nur ein Bitterstoff vorhanden, welchem auf Grund der angeführten Reactions-Erscheinungen der Charakter eines Kohlenhydrates zukommt oder welcher den Kohlenhydraten sehr nahe steht.

4) Auf Grund der bei vorliegender Arbeit gewonnenen Resultate darf ausgesprochen werden, dass die seitherigen Darstellungsmethoden der in Wasser löslichen Bitterstoffe, welche in so grosser Anzahl in der Literatur beschrieben sind, kaum zu reinen Körpern führen, dass vielmehr gerade bei der leichten Veränderlichkeit des Bitterstoffs das Erwärmen beim Eindampfen die Ursache ist, warum oft in einer Pflanze zwei und mehr solcher verschiedenen Bitterstoffe aufgefunden wurden.

Beachtenswerth bleibt für die Charakteristik des Iva-Bitterstoffes dessen Verbindungsfähigkeit mit den Oxyden der alkalischen Erden speciell mit Baryt, sowie sein Verhalten gegen Phenylhydrazin und schliesslich seine Fähigkeit, reducirende Zuckerarten und Zuckersäure zu bilden.